

Krystallographisch-optische Untersuchungen organischer Verbindungen.

Inaugural-Dissertation,

welche nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung

der Hohen Philosophischen Fakultät der Königlichen Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Donnerstag dem 22. December 1898, 11 Uhr Vormittags

im Musiksaale der Königlichen Universität

öffentlich verteidigen wird

Conrad Täuber,

Oberlehrer am Gymnasium zu St. Elisabeth in Breslau.



Opponenten:

Herr Dr. phil. G. Baumann, Assistent am mineralogischen Institut,

Herr Dr. phil. W. Herz, Assistent am chemischen Institut

der Königlichen Universität Breslau.

Breslau,

Druck von Grass, Barth & Comp. (W. Friedrich).

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde
im Sommer-Semester 1898 und im Winter-Semester 1898/99
im mineralogischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten
Lehrer

Herrn Professor Dr. C. Hintze

für die Anregung und freundliche Unterstützung bei Ausführung
meiner Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

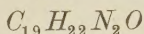
Das Material zur vorliegenden Arbeit wurde bei chemischen Untersuchungen der Herren Geheimrat Professor Dr. A. Ladenburg; Privatdocent Dr. M. Scholtz und cand. phil. G. Doctor in Breslau, ferner der Herren Privatdocent Dr. Wilhelm Traube, Dr. Piloty und Dr. Bethmann in Berlin, sowie des Herrn Professor Dr. Rimbach in Bonn gewonnen und zur krystallographisch-optischen Untersuchung Herrn Professor Dr. Hintze in Breslau übergeben. Letzterer hatte die Güte, mir die Bearbeitung der betreffenden Präparate zu überlassen. Die Resultate der im mineralogischen Institut der Universität Breslau ausgeführten Untersuchungen werden im Folgenden mitgeteilt.

Die in der vorliegenden Arbeit behandelten Verbindungen sind folgende:

- I. Cinchonin, dargestellt von A. Ladenburg.
- II. Links-mandelsaures Cinchonin, dargestellt von E. Rimbach.
- III. Rechts- und links-mandelsaures Strychnin, dargestellt von G. Doctor.
- IV. Neutrales traubensaures Strychnin, dargestellt von A. Ladenburg und G. Doctor.
- V. Neutrales rechts-weinsaures Strychnin, dargestellt von A. Ladenburg und G. Doctor.
- VI. Jodmethylat des N-Aethyl Dihydroisindols, dargestellt von M. Scholtz.
- VII. Benzsulphhydroxamsäure, dargestellt von O. Piloty.
- VIII. Tribenzsulphhydroxylamin, dargestellt von O. Piloty.
- IX. Jodhydrat des tertiären Isobutylglycerylamins, dargestellt von O. Piloty und O. Ruff.
- X. Chlorhydrat des tertiären Isobutylglycerylamins, dargestellt von O. Piloty und O. Ruff.
- XI. Dicyanmethyacetessigester, dargestellt von W. Traube.

- XII. Cyanimidobenzoylpropionsäureester, dargestellt von W. Traube.
 XIII. α -Chlor- β -*o*-Tolyl-Isochinolin, dargestellt von F. Bethmann.
 XIV. 3-*o*-Tolyl-Isocumarin, dargestellt von F. Bethmann.
 XV. *o*-Xyllylphthalid, dargestellt von F. Bethmann.

I. Cinchonin.



Krystalle von A. Ladenburg (Privatmitteilung) durch Erhitzen von käuflichem Cinchonin in Alkohol unter Zusatz kleiner Mengen von Formaldehyd beim Erkalten erhalten.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Axenverhältnis: $a:b = 1,4833:1$

Axenwinkel $\beta = 107^\circ 53'$

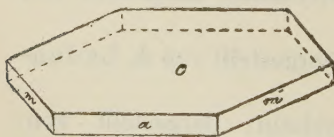
Beobachtete Formen:

$$a = (100) \infty P \infty, \quad c = (001) \text{ o } P \\ m = (110) \infty P$$

Winkeltabelle:

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110) : (\bar{1}10)$	—	$*70^\circ 38'$
$m:a = (110) : (100)$	$54^\circ 41'$	$54^\circ 41'$
$m:c = (110) : (001)$	$79^\circ 46'$	$79^\circ 40'$
$a:c = (100) : (001)$	—	$*72^\circ 7'$

Die hell bräunlichgelben, meist durchsichtigen Krystalle sind stets nach der Symmetrieaxe in die Länge gestreckt und gewöhnlich, dünntafelig nach c (001) ausgebildet andere mehr säulenförmig durch etwa gleiche Ausdehnung von c (001) und a (100), einzelne auch tafelig nach a (100).



Figur 1.

Spaltbarkeit vollkommen nach c (001), weniger vollkommen nach a (100).

Ebene der optischen Axen und erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, senkrecht zur Symmetrieebene, im stumpfen Winkel ac (β) gelegen. Doppelbrechung sehr stark, ebenso ungewöhnlich stark die Dispersion der Axen für verschiedene Farben, wenig dispergiert die erste Mittellinie für verschiedene Farben; zweite Mittellinie die Symmetrieaxe.

Durch einen nach der Querfläche a (100) tafeligen Krystall tritt die optische Axenebene und die erste Mittellinie, gegen die Normale

zur Platte nach oben geneigt, unter folgenden scheinbaren Winkeln aus:

	für <i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>Tl</i>
in Luft:	53° 36'	54° 4'	54° 26'
in Cassiaöl*):	36° 13'	36° 6'	36° 0'

Im Innern des Krystalls und in dem davon in Bezug auf die Brechungsquotienten wohl nicht allzu verschiedenen Cassiaöl ist die Axenebene für *Tl* weniger von der Normale abweichend als die für *Li*, während beim Austritt in Luft wegen der viel stärkeren Brechung der grünen Strahlen jenes Neigungsverhältnis umgekehrt erscheint.

An derselben Platte wurde bei entsprechender Neigung gemessen der scheinbare Winkel der optischen Axen:

	für <i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>Tl</i>
in Cassiaöl:	21° 45'	23° 20'	24° 56'
in Luft:	30° 48'	35° 52'	40° 58'

Die Berechnung der Apertur in Luft aus der in Öl und den Brechungsquotienten des Öles ergibt:

	für <i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>Tl</i>
	34° 21'	37° 09'	40° 0'

Der Mangel an Übereinstimmung mit den Messungen in Luft ist offenbar durch die schiefe Lage der Axenebene zur Austrittsebene bedingt.

Die nach der Basis tafeligen Krystalle zeigen für *Na*-licht die Ebene der optischen Axen in Cassiaöl unter einem Winkel von etwa $42\frac{1}{2}^{\circ}$ gegen die Normale zur Tafelfläche geneigt.

Die Krystalle des Cinchonins sind schon dreimal Gegenstand früherer Untersuchungen gewesen, und zwar durch Jacob Schabus**), Willmar Schwabe***) (mit Messungen von Lösche) und Otto Lehmann.†)

Schabus hatte sein Material durch Haidinger von Heinrich Rose erhalten, farblose durchsichtige Krystalle der Combination *c* (001), *a* (100), *m* (110); zwar als monosymmetrisch bestimmt, doch mit dem Hinweis auf die Möglichkeit, dass die Krystalle rhombisch-

*) Cassiaöl von den Brechungsquotienten:

	für <i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>Tl</i>
$n =$	1,56525	1,57530	1,58422

**) Bestimmung der Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter Produkte. Wien 1855, 173; Liebig und Kopp, Jahresbericht über Fortschritte der Chemie 1854, 509.

***) Archiv der Pharmacie 1860, 153, 273; Kopp und Will, Jahresbericht über Fortschritte der Chemie 1860, 362.

†) Groths Zeitschrift für Krystallographie 1882, 6, 56.

sphenoidisch wären, da der Unterschied in Bezug auf Vollkommenheit der Spaltungsrichtungen c und a nicht „auffallend genug“ sei, „um einen verlässlichen Anhalt zu bieten“, dass ca ein rhombisches Prisma mit m als Sphenoidflächen bilden könnten. Nach den Messungen

Schabus gemessen:	Täuber:
$c : a = (001) : (100)$	$72^{\circ} 41'$ $72^{\circ} 7'$
$c : m = (001) : (110)$	$79^{\circ} 54\frac{1}{2}'$ $79^{\circ} 46'$
$m : m = (110) : (110)$	$70^{\circ} 8\frac{1}{2}'$ $70^{\circ} 38'$

ist die Identität mit den mir vorliegenden Krystallen zweifellos; auch der Habitus der Krystalle ist derselbe und zeigt nach der Zeichnung von Schabus etwa gleiche Ausdehnung von c (001) und a (100).

Schwabe beschrieb sein Material als Betacinchonin, „ein neues aus Chinoidin erhaltenes Alkaloid“, krystallisiert in „langen, vierseitigen Prismen, bei deren Flächen eine Abweichung von Rechtwinkeligkeit nicht zu beobachten war. Die Enden sind teils durch senkrecht zur Prismenaxe stehende Ebenen begrenzt, teils durch zwei unter nahe 119° gegeneinander geneigte Flächen. Diese liegen gegen das eine Prismenflächenpaar unter Winkeln von $120\frac{1}{2}^{\circ}$, auf dem andern Paare stehen sie senkrecht. Sehr häufig sind beide Enden auf diese Weise ausgebildet. Hiernach wären es rhombisch-horizontale Prismen (Domen) mit Abstumpfungsfächen senkrecht auf Brachydiagonale und Makrodiagonale (Pinakoiden)“. Man sieht, dass diese Bestimmung als eine exakte schwerlich anzusehen ist. Gemessen ist nur ein Winkel, und auch dieser offenbar nur ganz approximativ.*) Die Zeichnung lässt kaum einen Zweifel übrig, dass Schwabes Material aus Krystallen derselben Art bestand, wie sie Schabus und mir vorlagen; nur hat Schwabe (resp. sein Mitarbeiter Lösche) die von ac gebildete Säule vertikal aufgestellt. Dazu kommt, dass die von Schwabe angegebenen chemischen Eigenschaften in der chemischen Litteratur nicht als ausreichend erachtet worden sind, um eine Selbständigkeit des Schwabeschen „Betacinchonin“ zu begründen. Auch in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie (3. Auflage, Band III, 1897) wird Schwabes Körper als identisch mit dem gewöhnlichen Cinchonin angenommen.

Eine optische Untersuchung ihres Materials haben übrigens weder Schabus noch Schwabe-Lösche gegeben.

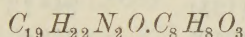
Otto Lehmann sagt nur: Cinchonin „lieferte sowohl beim Erstarren wie beim Krystallisieren aus Lösungen immer dieselben,

*) Sollte vielleicht die Angabe von 119° für den Prismenwinkel auf einem Versehen beruhen und etwa 109° gemeint sein, so würde das dann sogar recht genau mit meiner Messung von $109^{\circ} 22'$ ($70^{\circ} 38'$) übereinstimmen.

zwar kleinen, aber gut ausgebildeten rhombischen Krystalle, begrenzt von Brachypinakoid, Prisma (Winkel 67°) und Basis.“

Die beigegebenen Figuren lassen auch hier kaum einen Zweifel, dass Lehmann Krystalle von dem durch Schwabe beschriebenen Habitus der säuligen Ausbildung nach ac vor sich gehabt hat. Die unter dem Mikroskop ausgeführte, ganz approximative Messung des Prismenwinkels von 67° stimmt wohl genügend mit der genaueren von $70^\circ 38'$ überein; und da selbstverständlich die Krystalle sowohl durch c (001) als auch durch a (100) gesehen optische Auslöschung parallel und senkrecht zur Kante ac zeigen, so ist dadurch auch Lehmanns Bestimmung der Krystalle als rhombisch erklärlich.

II. Das links-mandelsaure Cinchonin



wurde von E. Rimbach (Privatmitteilung) in folgender Weise erhalten:

Man erhitzt je ein Molekül inaktiver Mandelsäure und reinen krystallisierten Cinchonins mit einer grösseren Menge Wasser bis zur Lösung. Aus der erkalteten Flüssigkeit kann man durch Zusatz einiger Krystalle des rechts-mandelsauren Cinchonins dieses Salz abscheiden. In der Mutterlauge bleibt dann das links-mandelsaure Cinchonin zurück, das allmählich in derb ausgebildeten, schwach gefärbten Krystallen ausfällt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser kann das Salz rein erhalten werden.

Krystallsystem: Rhombisch-hemiëdrisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0,7123 : 1 : 1,8252$

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} c &= (001) \text{ o } P, \quad l = (120) \infty P2, \\ t &= (102) \frac{1}{2} \bar{P} \infty, \quad o = (\bar{1}11) P, \\ s &= (\bar{1}\bar{2}4) \frac{1}{2} \bar{P}2. \end{aligned}$$

Winkeltabelle:

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$144^\circ 44'$	$144^\circ 44'$
$o : c = (\bar{1}\bar{1}1) : (001)$	—	$*72^\circ 22'$
$o : o = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$78^\circ 10'$	$78^\circ 5'$
$o : a = (\bar{1}\bar{1}1) : (100)$	$39^\circ 5'$	—
$o : o = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	—	$*112^\circ 52'$
$o : b = (\bar{1}\bar{1}1) : (010)$	$56^\circ 26'$	—

	Berechnet:	Beobachtet:
$s : s = (\bar{1}24) : (\bar{1}24)$	$96^{\circ} 14'$	$96^{\circ} 20'$
$s : c = (\bar{1}24) : (001)$	$48^{\circ} 7'$	$48^{\circ} 10'$
$s : s = (\bar{1}24) : (\bar{1}24)$	$129^{\circ} 21'$	—
$s : a = (\bar{1}24) : (100)$	$64^{\circ} 40\frac{1}{2}'$	—
$s : s = (\bar{1}24) : (\bar{1}24)$	$104^{\circ} 55'$	—
$s : b = (\bar{1}24) : (010)$	$52^{\circ} 27\frac{1}{2}'$	—
$s : o = (\bar{1}24) : (\bar{1}11)$	$29^{\circ} 23'$	29° appr.
$s : o = (\bar{1}24) : (\bar{1}11)$	$117^{\circ} 49'$	—
$s : o = (\bar{1}24) : (\bar{1}11)$	$101^{\circ} 57'$	—
$s : o = (\bar{1}24) : (\bar{1}11)$	$101^{\circ} 23'$	$101^{\circ} 23'$
$t : c = (102) : (001)$	$52^{\circ} 2'$	$52^{\circ} 15'$
$t : o = (102) : (\bar{1}11)$	$37^{\circ} 2'$	$36^{\circ} 59'$
$t : o = (102) : (\bar{1}11)$	$64^{\circ} 49'$	$64\frac{1}{2}^{\circ}$ appr.
$t : s = (102) : (\bar{1}24)$	$41^{\circ} 35'$	41° appr.
$t : s = (102) : (\bar{1}24)$	$94^{\circ} 13'$	—
$l : b = (120) : (010)$	$35^{\circ} 4'$	—
$l : o = (120) : (\bar{1}11)$	$89^{\circ} 37'$	$89^{\circ} 38'$
$l : o = (120) : (\bar{1}11)$	$26^{\circ} 2'$	26° appr.
$l : s = (120) : (\bar{1}24)$	$75^{\circ} 21'$	$75^{\circ} 44'$
$l : s = (120) : (\bar{1}24)$	$41^{\circ} 53'$	—
$l : t = (120) : (102)$	$63^{\circ} 4'$	$63^{\circ} 0'$

Die bräunlich weingelben Krystalle zeigten stets eine typisch hemiëdrische Ausbildung, indem sowohl o (111) als auch s (124)

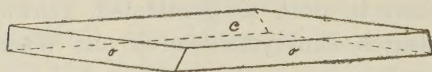


Fig. 2a.

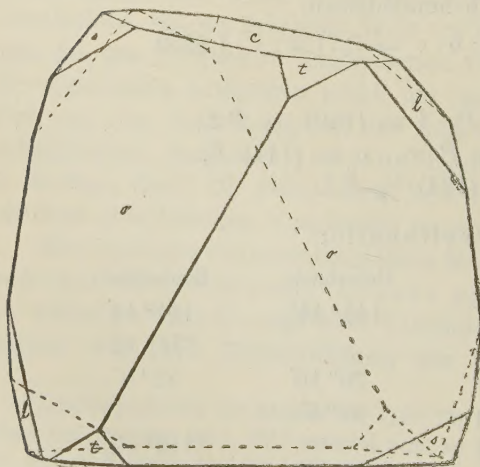


Fig. 2b.

immer nur als linke Sphenöide ausgebildet waren, o bei allen Krystallen herrschend mit gewöhnlich nur untergeordneter Basis; nur einige Krystalle waren durch grössere Ausdehnung der Basis tafelig. s trat stets nur untergeordnet auf. l (120) und t (102) waren nicht an allen Krystallen und nur mit unvollzähligen Flächen zu beobachten.

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis c (001).

Die Ebene der optischen Axen ist das Brachypinakoid (010). Erste Mittellinie, Axe

der kleinsten Elasticität, ist die Verticale. An einem nach der Basis tafeligen Krystall (I) und an einer geschliffenen Platte (II) wurde der scheinbare Axenwinkel in Cedernholzöl*) gemessen:

	I.	II.	Mittel
$2H$ für Na -licht	$= 91^{\circ} 23'$	$91^{\circ} 21'$	$91^{\circ} 22'$
$2H = Tl- =$	$= 90^{\circ} 58'$	$90^{\circ} 54'$	$90^{\circ} 56'$

Aus diesen Werten ergibt sich, dass ein Austritt der Axen in Luft nicht mehr stattfindet.

Ein von zwei Sphenoïdflächen $oo = (1\bar{1}1) (\bar{1}11)$ gebildetes natürliches Prisma ergab den grössten Brechungsquotienten γ und den für einen in der Basis parallel der Sphenoïdkante schwingenden Strahl ν

	γ	ν
für Na -licht:	1,6614	1,6172
$= Tl- =$	1,6688	1,6231.

Die Ablenkung, ebenso wie $2H$ konnte für Rot nur sehr ungenau beobachtet werden, weil die Krystalle für rote Strahlen wenig durchlässig sind, wie auch mit dem Spektroskop die Absorption des grösseren Theiles des Rot wahrzunehmen ist. Der Cauchysche Interpolationsausdruck ergibt aus den obigen Brechungsquotienten für Na und Tl

	γ	ν
für Li -Licht:	1,6534	1,6108

Unter Benutzung von ν ergibt sich aus den oben angegebenen Werten der scheinbaren Apertur in Öl, $2H$, der wahre optische Axenwinkel

$$\begin{aligned} \text{für } Na\text{-licht: } 2V &\leq 83^{\circ} 6' \\ &= Tl- = : 2V \leq 82^{\circ} 33'. \end{aligned}$$

Aus diesen Werten für Na und Tl ergibt der Cauchysche Interpolationsausdruck

$$\text{für } Li\text{-licht: } 2V \leq 83^{\circ} 42'.$$

Dieser Wert $2V$ liefert für Li -licht: $2H = 91^{\circ} 48'$.

Der entsprechende Winkel berechnet sich aus $2H$ für Na und Tl zu $91^{\circ} 50'$.**)

*) Cedernholzöl von den Brechungsquotienten:

	für Li	Na	Tl
$n =$	1,4966	1,4993	1,5020

**) Für Vaselineöl von den Brechungsquotienten:

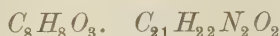
	für Li	Na	Tl
$n =$	1,4673	1,4704	1,4722

ergibt die Berechnung aus ν und V

Ausser der oben erwähnten starken Absorption der roten Strahlen, welche nach allen Richtungen stattfindet, ist ferner für das durchgelassene Licht nach verschiedenen Richtungen die Absorption verschieden. Sie ist am stärksten für die nach der Vertikale (c) schwingenden Strahlen, weniger stark für die nach der Makrodiagonale (b) und am geringsten für die nach der Brachydiagonale (a) schwingenden Strahlen; und zwar ist der Unterschied zwischen c und b stärker als der zwischen b und a; also Absorption:

$$c > b > a.$$

III. Das rechts- und links-mandelsaure Strychnin



wurde von G. Doctor (Privatmitteilung) dargestellt:

Trägt man in eine heisse Lösung von Mandelsäure die äquimoleculare Menge von Strychnin ein, so erfolgt Spaltung der Säure.

Es krystallisiert zuerst *d*-mandelsaures Strychnin. Da sich dasselbe aber in der Löslichkeit nicht viel vom *l*-mandelsauren Strychnin unterscheidet, erfolgt nach einiger Zeit auch Abscheidung des *l*- neben *d*-Salz.

Das *d*-mandelsaure Strychnin schmilzt bei 100°,

das *l*-mandelsaure Strychnin bei 98°.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 1,6485 : 1 : 0,4080$.

Axenwinkel: $\beta = 91^\circ 23'$.

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} a &= (100)\infty P\infty, \quad m = (110)\infty P, \\ r &= (101)-P\infty, \quad x = (\bar{1}01)+P\infty, \\ &[c = (001) \text{ } oP] \end{aligned}$$

für <i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>Tl</i>
$2H = 94^\circ 11'$	$93^\circ 41'$	$93^\circ 19'$

und die Berechnung von $2H$ für *Tl* aus den Werten $2H$ für *Li* und *Na* mit Benutzung der Cauchyschen Formel

$$\text{für } Tl : 2H = 93^\circ 14'.$$

Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, dass für die Fälle, in denen β und n nicht sehr verschieden sind, die Cauchysche Formel: $V_a = A \pm \frac{B}{\lambda^2}$ auch annähernd für H_a gilt, wie die Formel: $\sin H = \frac{\beta}{n} \sin V$ erwarten lässt.

Winkeltabelle:

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	—	*62° 30'
$m : a = (110) : (100)$	58° 45'	58° 45'
$m : c = (110) : (001)$	89° 17'	89° 17'
$c : a = (001) : (100)$	88° 37'	88½° appr.
$a : r = (100) : (101)$	74° 48'	74° 48'
$a : x = (100) : (\bar{1}01)$	—	*77° 24'
$r : x = (101) : (\bar{1}01)$	—	*27° 48'
$m : r = (110) : (101)$	82° 10'	82° 12'
$m : x = (110) : (\bar{1}01)$	83° 30'	83° 2'
$r : c = (101) : (001)$	13° 49'	13¾° appr.
$x : c = (\bar{1}01) : (001)$	13° 59'	14° appr.

Die farblosen bis weissen, oder etwas gelblichen Krystalle sind stets taflig nach der Querfläche a (100) und meist etwas gestreckt nach der Vertikale, zuweilen aber auch nach der Symmetriearie gestreckt ausgebildet. Unter den Endflächen herrscht gewöhnlich r (101) vor x ($\bar{1}01$) vor; c (001) wurde nicht als eigentliche Krystallfläche beobachtet. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Rechts- und Links-Krystallen wurde nicht beobachtet. Die an einigen Krystallen einseitig schief auftretenden Flächen zeigten sehr verschiedene Orientierung und Neigung zur Querfläche a (100), sodass sie, worauf auch die Oberflächenbeschaffenheit deutete, nicht als wahre Krystallflächen, sondern nur als Wachstumserscheinungen angesehen werden mussten.

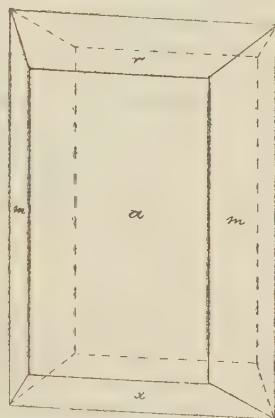


Fig. 3.

Spaltbarkeit höchst vollkommen und leicht nach der Querfläche a (100), ziemlich vollkommen auch nach der Basis c (001).

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene, nur sehr wenig nach hinten gegen die Normale zur Querfläche a (100) geneigt. Die Axen treten auch in Cassiaöl nur unter so grossen Winkeln aus, dass sie auch an einer dünnen, aufgeklebten Platte nicht mehr beobachtet werden konnten, ihre Ebene aber mit Sicherheit an einem frei im Öl um die Vertikale gedrehten, nicht zu dünnen Krystall bestimmt werden konnte, indem hier der Austritt der Axen, der durch die Prismenflächen zu erfolgen schien, wahrgenommen wurde.

Die vollkommene Spaltbarkeit gestattete nicht die Herstellung einer genügenden Platte nach $b(010)$; wahrscheinlich ist aber die zur Querfläche nahezu senkrechte Elasticitätsaxe die zweite Mittellinie, jedenfalls die Axe der kleinsten Elasticität.

IV. Das neutrale traubensaure Strychnin



wurde von A. Ladenburg und G. Doctor (cfr. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft Band XXXI, 1969) aus 2 Molekülen Strychnin und 1 Molekül Traubensäure dargestellt. Die Base wurde in die heisse Lösung der Traubensäure eingetragen und löste sich darin ziemlich leicht. Bei 60° krystallisierte in langen glänzenden Nadeln das Salz aus, das bei 222° schmilzt. Das Salz enthält $6\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 1,7174 : 1 : 0,7946$, Axenwinkel: $\beta = 93^\circ 10'$.

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} a &= (100) \infty P \infty, c = (001) oP, t = (101) - P \infty \\ x &= (\bar{1}01) + P \infty, m = (110) \infty P, l = (130) \infty P 3, \\ o &= (\bar{1}11) + P, p = (\bar{3}32) + \frac{3}{2} P, r = (\bar{3}21) + 3P\frac{3}{2} \end{aligned}$$

Winkeltabelle:

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$60^\circ 30'$	$60^\circ 30'$
$m : a = (110) : (100)$	—	$*59^\circ 45'$
$m : c = (110) : (001)$	$88^\circ 24'$	$88^\circ 26'$
$m : l = (110) : (130)$	$19^\circ 15'$	$19^\circ 17'$
$l : l = (130) : (\bar{1}\bar{3}0)$	$22^\circ 0'$	$21^\circ 56'$
$l : a = (130) : (100)$	$79^\circ 0'$	$79^\circ 2'$
$l : c = (130) : (001)$	$89^\circ 24'$	—
$a : c = (100) : (001)$	$86^\circ 50'$	$86^\circ 50'$
$a : t = (100) : (101)$	—	$*62^\circ 35'$
$a : x = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$67^\circ 48'$	$67^\circ 48'$
$c : t = (001) : (101)$	—	$*24^\circ 15'$
$c : x = (001) : (\bar{1}01)$	$25^\circ 22'$	$25^\circ 22'$
$t : m = (101) : (110)$	$76^\circ 35'$	$76^\circ 10'$
$t : l = (101) : (130)$	$84^\circ 58'$	—
$x : m = (\bar{1}01) : (110)$	$79^\circ 2'$	79° appr.
$x : l = (\bar{1}01) : (130)$	$85^\circ 52'$	$85^\circ 50'$
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$72^\circ 40'$	—

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00)$	$72^{\circ} 17'$	72° appr.
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	$43^{\circ} 17'$	$43^{\circ} 27'$
$o : x = (\bar{1}11) : (\bar{1}01)$	$36^{\circ} 20'$	$36^{\circ} 39'$
$o : m = (\bar{1}11) : (\bar{1}10)$	$48^{\circ} 19'$	$48^{\circ} 17'$
$o : m = (\bar{1}11) : (\bar{1}10)$	$68^{\circ} 59'$	—
$o : l = (\bar{1}11) : (\bar{1}30)$	$50^{\circ} 14'$	—
$o : l = (\bar{1}11) : (\bar{1}30)$	$58^{\circ} 26'$	—
$o : p = (\bar{1}11) : (\bar{3}32)$	$11^{\circ} 47'$	—
$o : p = (\bar{1}11) : (\bar{3}32)$	$98^{\circ} 1'$	—
$o : r = (\bar{1}11) : (\bar{3}21)$	$24^{\circ} 40'$	—
$o : r = (\bar{1}11) : (\bar{3}21)$	$95^{\circ} 14'$	—
$p : p = (\bar{3}32) : (\bar{3}32)$	$90^{\circ} 14'$	—
$p : a = (\bar{3}32) : (100)$	$67^{\circ} 40'$	68° appr.
$p : c = (\bar{3}32) : (001)$	$55^{\circ} 4'$	55° appr.
$p : x = (\bar{3}32) : (\bar{1}01)$	$46^{\circ} 2'$	—
$p : m = (\bar{3}32) : (\bar{1}10)$	$36^{\circ} 32'$	$36\frac{1}{2}^{\circ}$ appr.
$p : m = (\bar{3}32) : (\bar{1}10)$	$65^{\circ} 8'$	—
$p : l = (\bar{3}32) : (\bar{1}30)$	$39^{\circ} 49'$	—
$p : l = (\bar{3}32) : (\bar{1}30)$	$51^{\circ} 29'$	—
$p : r = (\bar{3}32) : (\bar{3}21)$	$14^{\circ} 44'$	—
$p : r = (\bar{3}32) : (\bar{3}21)$	$88^{\circ} 55'$	—
$r : r = (\bar{3}21) : (\bar{3}21)$	$87^{\circ} 15'$	—
$r : a = (\bar{3}21) : (\bar{1}00)$	$54^{\circ} 35'$	$54^{\circ} 42'$
$r : c = (\bar{3}21) : (001)$	$66^{\circ} 21'$	$66\frac{1}{2}^{\circ}$ appr.
$r : x = (\bar{3}21) : (\bar{1}01)$	$51^{\circ} 38'$	$51\frac{1}{2}^{\circ}$ appr.
$r : m = (\bar{3}21) : (\bar{1}10)$	$27^{\circ} 24'$	$27\frac{1}{2}^{\circ}$ appr.
$r : m = (\bar{3}21) : (\bar{1}10)$	$72^{\circ} 18'$	—
$r : l = (\bar{3}21) : (\bar{1}30)$	$38^{\circ} 2'$	—
$r : l = (\bar{3}21) : (\bar{1}30)$	$55^{\circ} 29'$	—

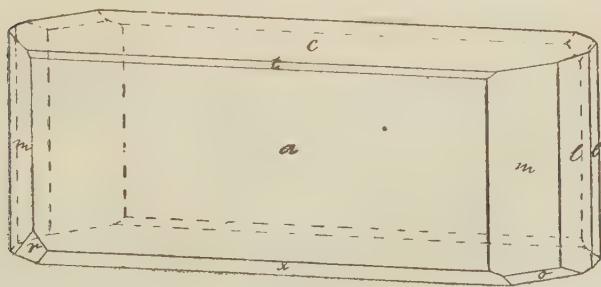


Fig. 4.

Die farblosen, wasserhellen oder weisslichen Krystalle sind stets langgestreckt nach der Symmetrieaxe und meist dünntafelig nach

der Querfläche a (100), zuweilen etwas dicker durch ziemlichliche Ausdehnung von c (001) oder x ($\bar{1}01$); das Orthodoma t (101) ist stets nur ganz schmal ausgebildet. Vollständig, d. h. zu beiden Seiten der Symmetrieaxe ausgebildete Krystalle wurden nicht beobachtet, vielmehr waren dieselben in strahliger Gruppierung stets mit dem, bei der gewählten Stellung rechten Ende aufgewachsen und an dem linken frei ausgebildet. Unter den prismatischen Formen war stets m (110) am ausgedehntesten, gewöhnlich mit beiden, zuweilen aber auch nur mit einer Fläche; l (130) nicht häufig und nur mit einer Fläche. Die Form r wurde nur in der Lage ($\bar{3}21$), dazu entweder o , und zwar in der Lage ($\bar{1}\bar{1}1$), oder p , und zwar dann ebenfalls in der Lage ($\bar{3}\bar{3}2$) beobachtet. Die in Figur 4 dargestellte Ausbildung entspricht also nur in der linken Hälfte der Beobachtung, die rechte Hälfte mit parallelen r - und o -Flächen, ($\bar{3}21$) und ($1\bar{1}\bar{1}$), wurde nur zur besseren Uebersichtlichkeit in dieser Weise angelegt.

Spaltbarkeit vollkommen nach a (100), beinahe ebenso vollkommen nach x ($\bar{1}01$). Die Krystalle sind äusserst spröde.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene, bildet in Cassiaöl (von den Seite 7 Anmerkung* angegebenen Brechungsquotienten) mit der Normalen zur Querfläche nach vorn oben einen scheinbaren Winkel von $63\frac{1}{2}^{\circ}$ für Na -licht. Bei entsprechend schiefer Neigung einer nach a (100) tafelligen Krystallplatte wurde ebenfalls in Cassiaöl die scheinbare Apertur

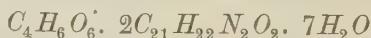
$$\begin{array}{ccc} \text{für } Li & Na & Tl \\ 2H = 19^{\circ} 0' & 20^{\circ} 10' & 21^{\circ} 3' \end{array}$$

bestimmt.

Eine Störung der Interferenzerscheinungen durch etwaige Zwillingsbildung wurde nicht beobachtet.

Doppelbrechung sehr stark.

V. Das neutrale rechts-weinsaure Strychnin



wurde von A. Ladenburg und G. Doctor (cfr. Berichte d. d. chem. Ges. Bd. XXXI, 1969) durch Eintragen von Rechts-Weinsäure in die siedend heisse, wässrige Lösung von Strychnin dargestellt. Beim Erkalten schied sich das Salz in langen, glänzenden Nadeln von ähnlichem Habitus wie die des neutralen traubensauren Strychnins aus. Das Salz schmilzt bei 228° und enthält 7 Moleküle Krystallwasser.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Axenverhältnis: $a:b:c = 2,7769:1:1,0897$.

Axenwinkel: $\beta = 92^\circ 49'$.

Beobachtete Formen:

$a = (100) \infty P\infty$, $c = (001) o P$, $t = (101) - P\infty$, $x = (\bar{1}01) + P\infty$, $y = (201) + 2P\infty$, $m = (110) \infty P$, $l = (230) \infty P \frac{3}{2}$.

Winkeltabelle:

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$39^\circ 38'$	$39^\circ 46'$
$m : a = (110) : (100)$	$70^\circ 11'$	$70^\circ 7'$
$m : c = (110) : (001)$	$89^\circ 3'$	—
$m : l = (110) : (230)$	$6^\circ 18'$	—
$l : l = (230) : (\bar{2}30)$	$27^\circ 2'$	$27^\circ 2'$
$l : a = (230) : (100)$	—	$*76^\circ 29'$
$l : c = (230) : (001)$	$89^\circ 21'$	$89^\circ 30'$
$a : c = (100) : (001)$	$87^\circ 11'$	$87^\circ 11'$
$a : t = (100) : (101)$	—	$*66^\circ 9'$
$a : x = (100) : (\bar{1}01)$	$71^\circ 2'$	$71^\circ 3'$
$a : y = (100) : (201)$	$39^\circ 12'$	$39^\circ 29'$
$c : t = (001) : (101)$	—	$*21^\circ 2'$
$c : x = (001) : (\bar{1}01)$	$21^\circ 47'$	22° appr.
$c : y = (001) : (201)$	$53^\circ 37'$	$53\frac{1}{2}^\circ$ appr.
$x : y = (\bar{1}01) : (201)$	$31^\circ 50'$	—
$t : m = (101) : (110)$	$82^\circ 7'$	—
$t : l = (101) : (230)$	$84^\circ 35'$	$84^\circ 33'$
$x : m = (\bar{1}01) : (110)$	$83^\circ 40'$	—
$x : l = (\bar{1}01) : (230)$	$85^\circ 39'$	$85^\circ 34'$
$y : m = (201) : (110)$	$74^\circ 46'$	—
$y : l = (201) : (230)$	$79^\circ 34'$	$79^\circ 40'$

Die wasserhellen farblosen oder weisslichen Krystalle sind stets gestreckt nach der Symmetrieaxe und tafelig nach der Querfläche. Basis und Orthodoma immer ganz untergeordnet; als seitliche Endigung stets vorherrschend m (110), l (230) nur selten und schmal.

Leider stand kein zu beiden Enden der Symmetrieaxe ausgebildeter Krystall zur Ver-

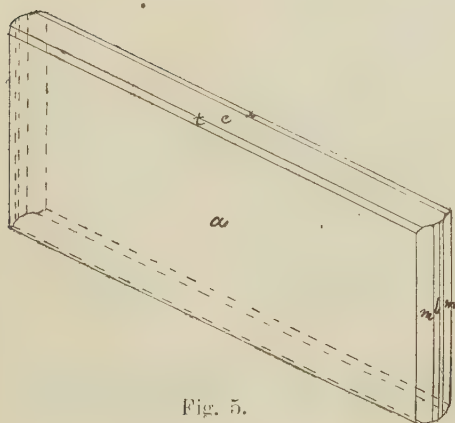


Fig. 5.

fügung, sodass eine eventuell enantiomorphe Ausbildung nicht beobachtet werden konnte.

Spaltbarkeit vollkommen nach der Querfläche a (100).

Die Krystalle sind noch spröder als die des traubensauren Strychnins, sodass weitere Spaltbarkeit nach anderen, der Symmetriearie parallelen Ebenen nicht mit Sicherheit konstatiert werden konnte.

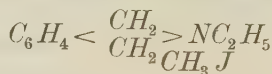
Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene und gegen die Normale zur Querfläche nach oben geneigt. Die Interferenzerscheinungen immer durch Zwillingsbildung derart gestört, dass die Axenebenen verschiedener Individuen unter verschiedener Neigung zur Querfläche sichtbar wurden; die eine z. B. um 49° , eine andere um etwa 78° für *Na*-licht gegen die Normale zur Querfläche in Cassiaöl scheinbar geneigt. Apertur der optischen Axen in Cassiaöl:

	für <i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>Tl</i>
2 H =	$28^\circ 2'$	$27^\circ 9'$	$26^\circ 17'$

Doppelbrechung sehr stark, die erste Mittellinie Axe der kleinsten Elasticität. *)

Die nahe Verwandtschaft des weinsauren und traubensauren Strychnins in optischer und krystallographischer Beziehung ist zwar evident, doch sind die Abweichungen zwischen beiden Substanzen jedenfalls zur Unterscheidung genügend.

VI. Jodmethylat des N-Aethyldihydroisindols.



Das N-Aethyldihydroisindol wurde von M. Scholtz (cfr. Berichte d. d. chem. Ges. Bd. XXXI, 1706) durch Einwirkung von Ammoniak auf Xylylendiäthylammoniumbromid in der Wärme dargestellt. Diese Base ist ein Oel, das unter gewöhnlichem Druck bei $219-220^\circ$ siedet.

In heftiger Reaktion vereinigt sich die Base mit Jodmethyl; auch in methylalkoholischer Lösung erfolgt die Vereinigung unter

*) Diese Bestimmung wurde nur durch die Dünne der Zwillingslamellen ermöglicht, sie gelang nicht an den der Zwillingslamellen entbehrenden Krystallen des traubensauren Strychnins.

lebhafter Erwärmung. Beim Verdunsten des Alkohols hinterbleibt das Jodmethylat in kompakten Krystallen vom Schmelzpunkt 165° . In Wasser und Alkohol ist dasselbe leicht löslich und wird aus der alkoholischen Lösung als Krystallpulver gefällt.

Krystallsystem: Asymmetrisch.

Axenverhältnis: $a : b = 0,8920 : 1$.

Winkel der Axen und Axenebenen im Oktanten vorn,
oben, rechts:

$$\alpha = 85^{\circ} 46' \quad A = 85^{\circ} 28'$$

$$\beta = 95^{\circ} 56' \quad B = 96^{\circ} 10'$$

$$\gamma = 87^{\circ} 18' \quad C = 86^{\circ} 50'.$$

Beobachtete Formen:

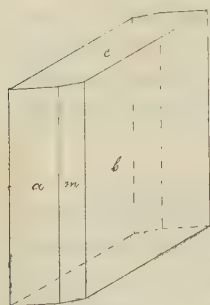
$$a = (100) \infty \bar{P} \infty, \quad b = (010) \infty \check{P} \infty,$$

$$c = (001) : o \quad P, \quad m = (110) \infty P'.$$

Winkeltabelle:

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : b = (100) : (010)$	—	$*93^{\circ} 10'$
$a : c = (100) : (001)$	—	$*83^{\circ} 50'$
$b : c = (010) : (001)$	—	$*94^{\circ} 32'$
$a : m = (100) : (110)$	—	$*43^{\circ} 3'$
$b : m = (010) : (110)$	$50^{\circ} 7'$	$50^{\circ} 7'$
$c : m = (001) : (110)$	$88^{\circ} 22'$	$88^{\circ} 25'$

Die farblosen, ziemlich durchsichtigen Krystalle sind tafelig nach der Längsfläche b (010) mit gewöhnlich ziemlich gleicher Ausdehnung von a (100) und c (001). Die Fläche m (110) wurde nur an einem Krystall beobachtet.



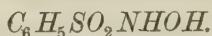
Figur 6.

Spaltbarkeit war nicht wahrnehmbar.

Eine optische Auslöschungsrichtung bildet auf der Basis c (001) mit der Kante (001) (010) nach vorn einen Winkel von etwa 2° , auf der Querfläche a (100) mit der Kante (100) (010) nach oben einen Winkel von etwa 3° , während die Auslöschungsrichtungen auf b (010) mit der Vertikalen etwa 45° bilden.

Der Austritt der optischen Axen wurde nicht beobachtet.

VII. Benzsulphhydroxamsäure,



Dieser Körper wurde von O. Piloty (cfr. Berichte d. d. chem. Ges. Bd. XXIX, 1559) nach folgender Methode dargestellt:

Man löst Hydroxylaminchlorhydrat in heissem Wasser und lässt dazu eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol in langsamem Strom einfließen. Die filtrierte und mit weiterem Alkohol verdünnte Lösung wird mit Benzsulfochlorid versetzt, wodurch neben verunreinigenden Produkten hauptsächlich Benzsulphhydroxamsäure entsteht, die durch Waschen mit Äther und Chloroform gereinigt wird. Die Säure wird aus Wasser umkrystallisiert. Sie schmilzt nicht scharf gegen 126° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung.

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0,9696 : 1 : 0,5665$.

Beobachtete Formen:

$$m = (110) \infty P, l = (340) \infty \check{P} \frac{4}{3}, \\ a = (100) \infty \bar{P} \infty, d = (011) \check{P} \infty.$$

Winkeltabelle:

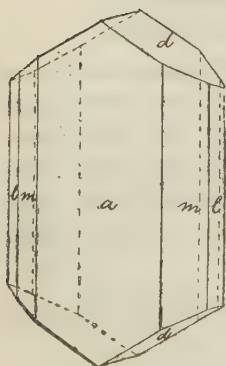
	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$91^\circ 46'$	$91^\circ 46'$
$m : a = (110) : (100)$	—	$*44^\circ 7'$
$m : l = (110) : (340)$	$8^\circ 10'$	$8^\circ 14'$
$l : l = (340) : (\bar{3}40)$	$75^\circ 26'$	—
$d : d = (011) : (\bar{0}1\bar{1})$	$59^\circ 4'$	$59^\circ 10'$
$d : m = (011) : (110)$	—	$*69^\circ 56'$
$d : l = (011) : (340)$	$67^\circ 3'$	—

Die farblosen Krystalle sind tafelig nach der Querfläche a (100) und gestreckt nach der Vertikale. Gewöhnlich nur von a (100), m (110) und d (011) begrenzt, l (340) tritt nur selten und ganz schmal auf.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen die Basis c (001). Erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, die Brachydiagonale.

Durch die Querfläche wurde beobachtet: in Cedernholzöl von den Seite 11 Anmerkung* angegebenen Brechungsquotienten



Figur 7.

	für Li	Na	Tl
$2 H = 29^\circ 41'$		$28^\circ 31'$	$27^\circ 31'$
in Luft: $2 E = 44^\circ 55'$		$43^\circ 29'$	$42^\circ 9'$

Berechnet:

$$2E = 45^{\circ} 4' \qquad 43^{\circ} 20' \qquad 41^{\circ} 52'$$

Durch ein natürliches Prisma, gebildet von $am = (100) (110)$, war wegen der geringen Ausdehnung von m und der sehr schwachen Doppelbrechung der Austritt der beiden nach der Vertikale (b) und in der Basis (zwischen a und c , nahe an a) schwingenden Strahlen nicht mit einer zur gesonderten Bestimmung der beiden Brechungsquotienten genügenden Deutlichkeit zu beobachten. Die approximative Bestimmung ergab für Na -licht einen Brechungsquotienten von 1,5935, der annähernd β entspricht. Unter dessen Benutzung folgt aus dem obigen $2H$ für Na -licht:

$$2V = 26^{\circ} 48'.$$

Anmerkung: Da hier β und der Brechungsquotient n des Cedernholzöles nicht sehr verschieden sind, so kann man nach Seite 11 Anmerkung** mit Hilfe des Cauchyschen Interpolationsausdruckes $2H$ für Tl -licht aus den Werten von $2H$ für Li - und Na -licht berechnen, und zwar zu $27^{\circ} 26'$, woraus folgt, dass der für Tl -licht beobachtete Wert von $2H$ genauer ist, als der für $2E$ beobachtete.

VIII. Tribenzsulphydroxylamin,



dargestellt von O. Piloty (cfr. Berichte d. d. chem. Ges. Bd. XXIX, 1559; ferner Königs, ebenda Bd. XI, 615 und 1590).

Behandelt man die Hydroxamsäure mit Salpetersäure, so löst sie sich unter stürmischer Entwicklung roter Dämpfe auf. Aus der Flüssigkeit fällt Wasser ein Oel, welches nach mehrmaligem Waschen bald krystallinisch erstarrt. Aus heissem Alkohol, in welchem die Masse schwer löslich ist, krystallisiert die Substanz.

Schmelzpunkt 99° .

Krystallsystem: Asymmetrisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0,6897 : 1 : 0,5183$

Winkel der Axen und Axenebenen im Oktanten vorn, oben, rechts:

$$\begin{aligned} \alpha &= 88^{\circ} 1' & A &= 90^{\circ} 40' \\ \beta &= 102^{\circ} 5' & B &= 101^{\circ} 56\frac{1}{2}' \\ \gamma &= 102^{\circ} 37' & C &= 102^{\circ} 29' \end{aligned}$$

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} a &= (100)\infty\bar{P}\infty, \quad b = (010)\infty\bar{P}\infty, \quad c = (001)oP, \quad n = (\bar{1}\bar{1}0)\infty'P, \\ d &= (011)\bar{P}. \end{aligned}$$

Winkeltabelle:

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : b = (100) : (010)$	—	*77° 31'
$a : c = (100) : (001)$	78° 31½'	78° 5'
$a : n = (100) : (\bar{1}\bar{1}0)$	—	*37° 34'
$a : d = (100) : (0\bar{1}1)$	—	*86° 26'
$b : c = (010) : (001)$	—	*89° 20'
$b : n = (010) : (\bar{1}\bar{1}0)$	115° 5'	115° 5'
$b : d = (010) : (0\bar{1}1)$	58° 40'	58° 40'
$c : n = (001) : (\bar{1}\bar{1}0)$	79° 21'	79° appr.
$c : d = (001) : (0\bar{1}1)$	—	*32° 0'
$d : n = (0\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}0)$	67° 32'	68° appr.

Die farblosen, durchsichtigen Krystalle sind immer gestreckt nach der Vertikale ausgebildet, im übrigen aber von ziemlich verschiedenem Habitus; entweder tafelig nach der Längsfläche $b(010)$, oder tafelig nach der Querfläche $a(100)$, oder auch flach prismatisch durch mehr oder weniger gleiche Ausbildung von $a(100)$ und $n(\bar{1}\bar{1}0)$; bei einigen Krystallen ist $n(\bar{1}\bar{1}0)$ auch bis zur Tafelform unter Zurücktreten von $a(100)$ vorherrschend. Bei den nicht nach $b(010)$ tafeligen Krystallen ist $b(010)$ teils gar nicht, teils untergeordnet, oder auch in etwa gleicher Ausdehnung mit $n(\bar{1}\bar{1}0)$ vorhanden. Nicht selten ist die Vertikalzone oscillatorisch längsgestreift. Unter den Endflächen herrscht immer $c(001)$ vor $d(0\bar{1}1)$ vor.

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach $b(010)$, durch grosse Sprödigkeit brechen die Krystalle aber auch leicht in anderen Richtungen durch.

Durch $a(100)$ von vorn hindurchgesehen bildet eine optische Auslöschungsrichtung (für weisses Licht) mit der Kante $(100)(\bar{1}\bar{1}0)$ einen nach oben geöffneten Winkel von etwa 5½°. Durch $n(\bar{1}\bar{1}0)$ gesehen bildet eine Auslöschungsrichtung mit der Kante $(\bar{1}\bar{1}0)(100)$ einen nach oben geöffneten Winkel von etwa 2½°. Durch $b(010)$ bildet eine Auslöschungsrichtung mit der Kante $(010)(100)$ einen nach oben geöffneten Winkel von etwa 41°, und es tritt im konvergenten, polarisierten Licht eine optische Axe unten rechts mit ziemlich starker Dispersion aus. Beim Drehen eines nach $b(010)$ tafeligen Krystalles um die Vertikale in Cassiaöl (von den Seite 7 Anmerkung* angegebenen Brechungsquotienten) treten im unteren Teile des Gesichtsfeldes unter etwa 28½° für Na -licht gegen die

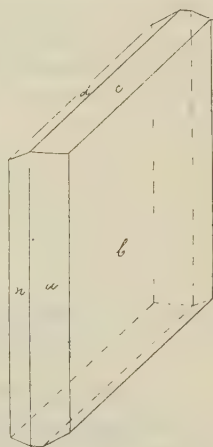
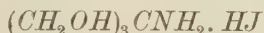


Fig. 8.

Normale zur Platte geneigt beide optischen Axen aus in einer etwa 45° zur Vertikalen schiefen Ebene. In dieser Stellung beträgt die scheinbare Apertur in Cassiaöl etwa 23° für *Na*-licht und 27° für *Tl*-licht.

IX. Das Jodhydrat des tertiären Isobutylglycerylamins

(Methylol - 2 - amino - 2 - propandiol 1.3)



wurde von O. Piloty und O. Ruff (cfr. Berichte d. d. chem. Ges. Bd. XXX, 2063) auf folgende Weise dargestellt:

Nitroisobutylglycerin wird mit rauchender Jodwasserstoffsäure unter zeitweiligem Zusatz von gelbem Phosphor oder Jodphosphonium auf dem Wasserbade erhitzt (4—6 Stunden). Nach dem Erkalten scheidet sich das jodwasserstoffsäure Salz aus in derben farblosen Krystallen, dieselben filtriert man ab und dampft das Filtrat möglichst ein. Das Salz lässt sich aus Alkohol umkrystallisieren und erscheint daraus in stark lichtbrechenden Krystallen. Sie verwittern an der Luft ziemlich schnell und schmelzen bei 105° , getrocknet bei 188 — 189° .

Krystallsystem: Regulär.

Beobachtete Formen:

$$d = (110)\infty O, h = (100)\infty O\infty.$$

Tabelle der gemessenen Winkel:

1. Zone:	1. Krystall:	2. Krystall:
$d : h = (101) : (001)$	$44^\circ 52'$	$44^\circ 52'$
$h : d = (001) : (\bar{1}01)$	$45^\circ 5'$	$45^\circ 0'$
$d : d = (\bar{1}01) : (\bar{1}01)$	$90^\circ 2'$	$90^\circ 2'$
$\bar{d} : d = (\bar{1}0\bar{1}) : (\bar{1}01)$	$90^\circ 2'$	$90^\circ 21'$
$\bar{d} : h = (\bar{1}01) : (100)$	$45^\circ 17'$	$45^\circ 0'$
$h : d = (100) : (101)$	$44^\circ 42'$	$44^\circ 45'$
2. Zone:		
$d : d = (101) : (011)$	$59^\circ 52'$	$59^\circ 44'$
$d : d = (011) : (\bar{1}10)$	$60^\circ 14'$	$59^\circ 49'$
$d : d = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	$59^\circ 52'$	$60^\circ 9'$
$d : d = (\bar{1}0\bar{1}) : (011)$	$60^\circ 4'$	$59^\circ 57'$
$d : d = (0\bar{1}1) : (\bar{1}10)$	$59^\circ 46'$	$60^\circ 5'$
$d : d = (\bar{1}10) : (101)$	$60^\circ 12'$	$60^\circ 16'$
3. Zone:		
$d : d = (101) : (0\bar{1}1)$	$59^\circ 43'$	—
$d : d = (0\bar{1}1) : (\bar{1}10)$	$60^\circ 16'$	—

3. Zone:	1. Krystall:	2. Krystall:
$d : d = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}0\bar{1})$	$60^{\circ} 4'$	—
$d : d = (\bar{1}0\bar{1}) : (0\bar{1}1)$	$59^{\circ} 47'$	—
$d : d = (0\bar{1}1) : (110)$	$60^{\circ} 26'$	—
$d : d = (110) : (101)$	$59^{\circ} 44'$	—
4. Zone:		
$d : h = (101) : (010)$	$90^{\circ} 3'$	—
$h : d = (010) : (\bar{1}0\bar{1})$	$89^{\circ} 58'$	—
$d : h = (\bar{1}0\bar{1}) : (0\bar{1}0)$	$90^{\circ} 6'$	—
$h : d = (0\bar{1}0) : (101)$	$89^{\circ} 53'$	—
5. Zone:		
$h : d = (010) : (\bar{1}0\bar{1})$	$89^{\circ} 54'$	—
$d : h = (\bar{1}0\bar{1}) : (0\bar{1}0)$	$90^{\circ} 7'$	—
$h : d = (0\bar{1}0) : (101)$	$89^{\circ} 53'$	—
$d : h = (10\bar{1}) : (010)$	$90^{\circ} 6'$	—

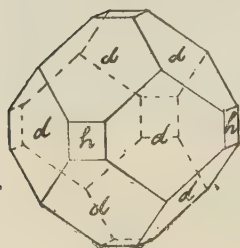


Fig. 9.

Die farblosen, bis etwas gelblichen Krystalle zeigen herrschend das Dodekaëder und sind tafelig nach einer Dodekaëderfläche ausgebildet*) mit nur untergeordneten und nicht immer vollzähligen Würfelflächen.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Optisch isotrop.

X. Das Chlorhydrat des tertiären Isobutylglycerylamins

(Methylol - 2 - amino - 2 - propandiol - 1 . 3)



wurde von O. Piloty und O. Ruff (cfr. Berichte d. d. chem. Ges. Bd. XXX, 2064) aus dem Nitroisobutylglycerin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellt:

Die Nitroverbindung wird zusammen mit Zinn in Salzsäure gelöst, wobei eine sehr heftige Reaktion eintritt. Die Flüssigkeit wird dann mit Wasser verdünnt, durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und im Vacuum völlig zur Trockne gebracht. Der Salzurück-

*) Piloty sagt a. a. O. von den Krystallen, dass „sie z. T. oktaëderartigen Habitus zeigen.“ Ein solcher wurde an den vorliegenden Krystallen nicht beobachtet; dagegen sehen die Krystalle der entsprechenden Chlorverbindung (vergleiche No. X) ungefähr oktaëderähnlich aus. Da deshalb die Möglichkeit einer Verwechslung der Präparate nicht ausgeschlossen schien, so wurde daraufhin nochmals bei Herrn Piloty angefragt, der jedoch erwiderte, dass alles in Ordnung sei.

stand wird aus 95procentigem Alkohol umkrystallisiert. So erhält man das Chlorhydrat in stark lichtbrechenden Krystallen, die, bei 105° getrocknet, nicht klar bei 149° schmelzen und sich bei circa 230° zersetzen. Aus einer wässerigen Lösung erhält man durch Eindunsten das Salz in grossen dicken Tafeln.

Krystallsystem: Hexagonal-rhomboëdrisch.

Axenverhältnis: $a : c = 1 : 1,6231$.

Beobachtete Formen:

$$c = (0001) \text{ } oP, R = (10\bar{1}1) \text{ } R, s = (02\bar{2}1) - 2R$$

Winkeltabelle:

	Berechnet:	Beobachtet:
$R : R = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101)$	$80^{\circ} 22'$	$80^{\circ} 24'$
$R : c = (10\bar{1}1) : (0001)$	—	$*61^{\circ} 55'$
$s : c = (02\bar{2}1) : (0001)$	$75^{\circ} 3'$	75° appr.
$s : s = (02\bar{2}1) : (\bar{2}021)$	$66^{\circ} 24'$	—
$s : R = (02\bar{2}1) : (10\bar{1}1)$	$56^{\circ} 48'$	57° appr.

Die farblosen bis weisslichen Krystalle sind gewöhnlich nur als kleine, dünne, nach der Basis tafelige Schuppen ausgebildet die nicht häufig seitliche Begrenzung durch die Rhomboëderflächen zeigen. Es lagen nur zwei bessere, etwa Hanfkorn-grosse Krystalle vor welche durch etwa gleiche Centraldistanz von c (0001) und R ($10\bar{1}1$) einen vollkommen oktaëderähnlichen Habitus zeigten*). An einem

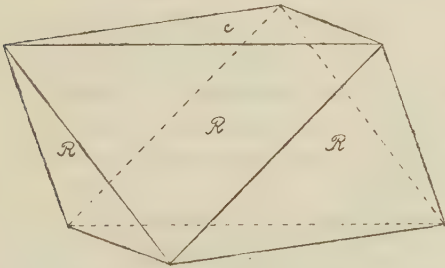


Fig. 10.

Krystall war das steilere Rhomboëder s ($02\bar{2}1$) mit einer ganz kleinen Fläche vertreten.

Spaltbar höchst vollkommen nach c (0001).

Doppelbrechung sehr stark und negativ. Dispersion für verschiedene Farben schwach. Die einaxige Interferenzfigur zwischen gekreuzten Nicols erschien stets vollkommen ungestört.

XI. Dicyan-Methylacetessigester

wurde von W. Traube (cfr. Berichte d. d. chem. Ges. Bd. XXXI, 191 durch Einwirkung des Dicyans auf Methylacetessigester dargestellt.

*) cfr. Seite 24 Anmerkung.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 1,6221 : 1 : 1,5650$.

Axenwinkel: $\beta = 91^\circ 50'$.

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} a &= (100) \infty P\infty, c = (001) o P, \\ x &= (\bar{1}01) + P\infty, y = (\bar{3}02) + \frac{3}{2}P\infty, \\ m &= (110) \infty P. \end{aligned}$$

Winkeltabelle.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	—	$*63^\circ 20'$
$m : a = (110) : (100)$	$58^\circ 20'$	$58^\circ 20'$
$m : c = (110) : (001)$	$89^\circ 2'$	$88^\circ 50'$
$c : a = (001) : (100)$	—	$*88^\circ 10'$
$c : x = (001) : (\bar{1}01)$	$44^\circ 51'$	$44\frac{1}{2}^\circ$ appr.
$c : y = (001) : (\bar{3}02)$	$56^\circ 34'$	$56\frac{1}{2}^\circ$ appr.
$x : y = (\bar{1}01) : (\bar{3}02)$	$11^\circ 43'$	12° appr.
$y : a = (\bar{3}02) : (100)$	—	$*35^\circ 16'$
$x : m = (\bar{1}01) : (110)$	$69^\circ 1'$	$69^\circ 10'$
$y : m = (\bar{3}02) : (110)$	$64^\circ 37'$	65° appr.

Die kleinen schwefelgelben durchsichtigen Krystalle sind stets dünntafelig nach der Querfläche a (100) und etwas gestreckt nach der Vertikalen ausgebildet. Unter den Endflächen ist c (001) gewöhnlich allein ausgebildet, nur einmal wurde $x = (\bar{1}01)$ beobachtet.

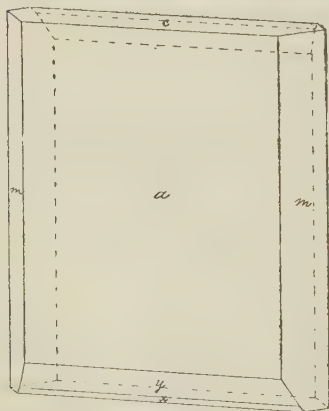


Fig. 11.

Unvollkommene Spaltbarkeit nach der Symmetrieebene (010) und vielleicht auch nach y ($\bar{3}02$). Die sehr spröden Krystalle brechen nämlich sehr leicht quer durch, jedoch war nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob die unebenen Bruchflächen immer dieselbe Lage, eventuell entsprechend y ($\bar{3}02$), besaßen.

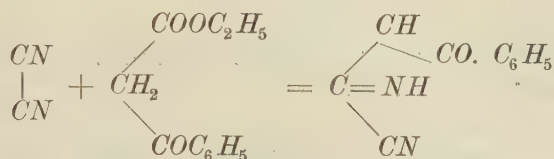
Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Durch die Querfläche a (100) tritt eine optische Axe nach vorn oben aus, in Luft unter einem scheinbaren Winkel von $36^\circ 25'$ für Na -licht, in Cedernholzöl (von den Seite 11 angegebenen Brechungsquotienten)

für Li	Na	Tl
unter $20^\circ 54'$	$21^\circ 35'$	$23^\circ 40'$

geneigt zur Normalen von a (100).

XII. Cyanimidobenzoylpropionsäureester (Dicyan-Benzoylessigester)

wurde von W. Traube (Privatmitteilung) durch Einwirkung von Dicyan auf Benzoylessigester, bezw. dessen Natriumsalz erhalten nach der Gleichung:



Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0,6942 : 1 : 1,0175$.

Axenwinkel: $\beta = 100^\circ 17'$.

Beobachtete Formen:

$$m = (110)\infty P, d = (011)P\infty.$$

Winkeltabelle:

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	—	* $111^\circ 20'$
$m : d = (110) : (011)$	—	* $59^\circ 48'$
$m : d = (\bar{1}10) : (011)$	—	* $72^\circ 50'$
$d : d = (011) : (0\bar{1}1)$	$90^\circ 4'$	$90^\circ 7'$

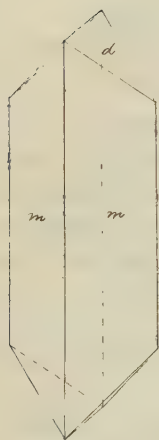


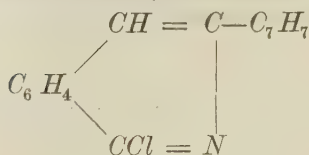
Fig. 12.

Die beinah farblosen, nur schwach gelblichen, durchsichtigen Krystalle sind stets dünnsäulig nach $m(110)$ ausgebildet.

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach $d(011)$.

Durch jede Prismenfläche tritt eine optische Axe nach hinten, etwas nach unten geneigt aus. Auf einer Prismenfläche (110) oder $(\bar{1}10)$ bildet eine optische Auslöschungsrichtung mit der Kante $(110)(\bar{1}10)$ nach oben gegen hinten einen Winkel von 38° im weissen, 39° im *Na*-licht.

Eine nähere Untersuchung gestattete das Material nicht.

XIII. α -Chlor- β - σ -Tolyl-Isochinolin

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 1,3586 : 1 : 1,0507$

Axenwinkel $\beta = 119^\circ 45'$

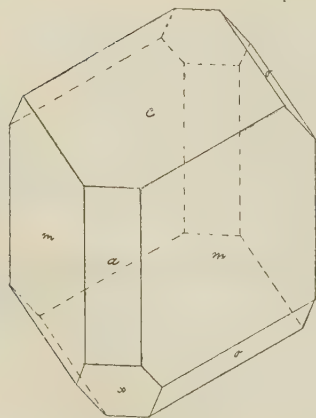
Beobachtete Formen:

$$a = (100)\infty P\infty, c = (001)oP, x = (\bar{2}01)+2P\infty,$$

$$m = (110)\infty P, o = (111) P.$$

Winkeltabelle:

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	—	$*80^\circ 35'$
$m : a = (110) : (100)$	$49^\circ 42\frac{1}{2}'$	$49^\circ 42\frac{1}{2}'$
$m : c = (110) : (001)$	—	$*71^\circ 17'$
$c : a = (001) : (100)$	$60^\circ 15'$	60° appr.
$a : x = (100) : (201)$	$39^\circ 34\frac{1}{2}'$	$39\frac{3}{4}^\circ$ appr.
$x : c = (\bar{2}01) : (001)$	$80^\circ 10\frac{1}{2}'$	$80\frac{1}{4}^\circ$ appr.
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	—	$*61^\circ 27'$
$o : m = (\bar{1}11) : (110)$	$47^\circ 16'$	$47^\circ 16'$
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}11)$	$90^\circ 3'$	—
$o : a = (\bar{1}11) : (100)$	$102^\circ 25'$	—
$m : o = (110) : (\bar{1}11)$	$66^\circ 23'$	$66^\circ 28'$
$o : x = (\bar{1}11) : (201)$	$53^\circ 31'$	$53^\circ 27'$
$x : m = (201) : (110)$	$60^\circ 6'$	$60^\circ 5'$



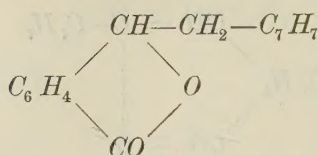
Figur 13.

Die farblosen Krystalle, in den vorliegenden Exemplaren nur von winziger Grösse, sind von annähernd rhomboëdrischem Habitus, durch ungefähr gleiche Ausdehnung von cm einerseits und ao andererseits; zuweilen cm herrschend.

Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Eine nähere optische Untersuchung war an dem vorliegenden Material nicht ausführbar, zumal eine solche nicht durch eine zufällig günstige Lage der Ebene der optischen Axen erleichtert wurde.

XV. o-Xylylphtalid.



Krystallsystem: Monosymmetrisch.

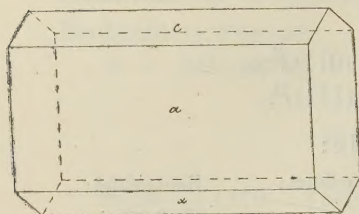


Fig. 15.

Die farblosen, durchsichtigen Krystalle sind gestreckt nach der Symmetrieaxe und tafelig nach einer zur Symmetrieebene senkrechten Fläche ausgebildet. Ausserdem sind sie begrenzt von zwei anderen, zur Symmetrieebene senkrechten Flächenpaaren. Die Tafelfläche als Querfläche $a = (100)$ und eine der andern, zu dieser unter einem Winkel von $66\frac{1}{2}^\circ$ geneigte, zur Basis $c = (001)$ genommen, also die Axenschiefe $\beta = 113\frac{1}{2}^\circ$, ergibt die dritte zur Symmetrieebene senkrechte Fläche als positives Hemidoma. Dieses als primäres $x = (101)$ genommen, zur Querfläche unter 67° und zur Basis unter $46\frac{1}{2}^\circ$ geneigt, ergibt das Axenverhältnis:

$$a : c = 1 : 0,7880.$$

Seitlich waren die Krystalle sämtlich verbrochen und liessen keine prismatischen Endflächen beobachten.

Eine Spaltbarkeit wurde nicht wahrgenommen.

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene. Durch die Tafelfläche $a (100)$ treten in Cedernholzöl (von den Seite 11 Anmerkung* angegebenen Brechungsquotienten) unter etwa 52° gegen die Normale zur Querfläche geneigt, die optischen Axen mit einer scheinbaren Apertur von etwa 60° für Na-licht aus. In welchem Sinne die Axenebene zur Querfläche geneigt ist, war wegen der mangelhaften geometrischen Orientierung der Krystalle nicht zu entscheiden, indem die Zugehörigkeit zum monosymmetrischen (nicht rhombischen) Krystallsystem nicht mit Sicherheit aus den Winkelmessungen, sondern lediglich aus dem optischen Verhalten (aus diesem aber mit Bestimmtheit) geschlossen werden konnte. Wegen der sehr starken Doppelbrechung war der optische Charakter der ersten Mittellinie nicht mit Sicherheit zu bestimmen.

Thesen.

1. Ein Unterricht in den Anfangsgründen der Mineralogie, speciell der Krystallographie, auf der Oberstufe der höheren Schulen würde durch Förderung des Anschauungsvermögens auch den Unterricht in der Stereometrie vorteilhaft beeinflussen; dagegen besitzt die Unterweisung in der Mineralogie auf der Mittelstufe in Ermangelung der nötigen Vorkenntnisse in der Physik und Chemie nur den Wert eines elementaren Anschauungsunterrichtes.
2. Das natürliche Vorkommen des gediegen Selen ist bis jetzt noch nicht erwiesen.
3. Der Arsenolampritt ist als besondere Modifikation des Arsens zu betrachten.
4. Die Leucitsubstanz ist nicht dimorph.

Lebenslauf.

Ich, Conrad Täuber, Sohn des Partikuliers G. Täuber, wurde geboren am 17. Februar 1864 zu Peterswaldau, Kreis Reichenbach, in Schlesien. Ich besuchte das Realgymnasium zu Reichenbach, das ich Ostern 1884 mit dem Reifezeugnis verliess. Hierauf widmete ich mich auf den Universitäten Breslau und Berlin dem Studium der Mathematik und der Naturwissenschaften.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, Übungen und Seminare folgender Herren Professoren und Docenten

Bäumker, F. Cohn, Eichler, B. Erdmann, Fuchs, Hettner, Hintze, Kneser, Knoblauch, O. E. Meyer, Netto, Paulsen, Rosanes, Schneider, Schröter, Schwendener, Staude, L. Weber,

denen ich allen meinen besten Dank sage.

Am 29. November 1889 bestand ich in Breslau das Examen pro fac. doc. in Mathematik, Physik, Chemie und Mineralogie und am 23. Oktober 1891 die Ergänzungsprüfung in Botanik und Zoologie. Nachdem ich vom 1. April 1890 bis 1. April 1891 meiner Militärpflicht genügt, legte ich 1891/92 das Seminarjahr an der hiesigen Oberrealschule und dann das Probejahr am hiesigen Königlichen Friedrichsgymnasium ab. Von 1893 ab war ich wissenschaftlicher Hilfslehrer an der hiesigen Oberrealschule und am 1. April 1896 wurde ich als Oberlehrer am Gymnasium zu St. Elisabeth angestellt.

Im Sommer-Semester 1898 und im Winter-Semester 1898/99 war ich als Hospitant bei der philosophischen Fakultät der Universität Breslau eingeschrieben und hörte besonders die Vorlesungen und besuchte die Übungen des Herrn Prof. Dr. Hintze, indem ich zugleich im mineralogischen Institut die Untersuchungen zu meiner Arbeit ausführte.
